

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-310804

(43)Date of publication of application : 09.11.1999

(51)Int.CI.

B22F 3/11  
B22F 3/02  
B22F 3/10  
B22F 3/22

(21)Application number : 11-034304

(71)Applicant : HC STARCK GMBH & CO KG

(22)Date of filing : 12.02.1999

(72)Inventor : BEHRENS DIETER

(30)Priority

Priority number : 98 19806470 Priority date : 17.02.1998 Priority country : DE

98 19855998 04.12.1998

DE

## (54) POROUS AGGREGATE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To attain high porosity with a specific pore volume by preparing a slurry of metallic and/or ceramic powder with water, in which a material releasing gas such as CO<sub>2</sub> by the decomposition in drying is dissolved, and drying to form a cake composed of the powder adhesively bonded with each other.

**SOLUTION:** The slurry of the metallic and/or ceramic powder is prepared by using the water, in which the material such as hydrogen peroxide, carbon dioxide, ammonium hydrogen carbonate releasing the gas by the decomposition in drying is dissolved. The slurry is dried to form the cake composed of the powder directly contacted and bonded with each other by the adhesive force without using a binder. The gas generated in the cake is passed through the sufficiently wet cake to gradually escape to make the cake porous without generating coagulation and breaking. As a result, the porous aggregate having 80–90% pore volume and capable of forming granules remarkably low in fine particle content is obtained by crushing it with a slight force.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-310804

(43)公開日 平成11年(1999)11月9日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>  
B22F 3/11  
3/02  
3/10  
3/22

識別記号

F I  
B22F 5/00  
3/22  
3/02  
3/10

101 A  
L  
C

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全4頁)

(21)出願番号 特願平11-34304

(22)出願日 平成11年(1999)2月12日

(31)優先権主張番号 19806470.5

(32)優先日 1998年2月17日

(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(31)優先権主張番号 19855998.4

(32)優先日 1998年12月4日

(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 591007228

エイチ・シー・スタルク・ゲゼルシャフト  
・ミット・ベシユレンクテル・ハフツング  
・ウント・コンパニー・コマンジットゲゼ  
ルシャフト

H. C. STARCK GESELLSC  
HAFT MIT BESCHRANKT  
ER HAFTUNG & COMPAG  
NIE KOMMANDIT GESEL  
LSCHAFT

ドイツ連邦共和国デー38642ゴスラー・イ  
ムシユレーケ78-91

(74)代理人 弁理士 小田島 平吉 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】多孔性凝集物およびそれらの製造法

(57)【要約】

【課題】 金属性および/またはセラミック粉末の多孔性凝集物、ならびにそれらの製造法に関する。

【解決手段】 金属性またはセラミック粉末を、炭酸、過酸化水素、炭酸塩または炭酸水素塩のようなガスを脱離する物質を含有する水中で調製する。これにより、破壊および/または粉碎により処理して低い微細物含量を有する顆粒が得られる高度に多孔性の固体ケーキを生成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 80～90%の孔容積を特徴とする、金属性および／またはセラミック粉末の接着的に結合した凝集物。

【請求項2】 粉末のスラリーを水中で調製し、そしてスラリーを乾燥させて接着的に結合したケーキを形成させる金属性および／またはセラミック粉末の接着的に結合した凝集物の製造法であって、スラリーが二酸化炭素または乾燥により分解されてガスを遊離する物質を溶解した水を使用して調製されることを特徴とする方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術】本発明は、金属性および／またはセラミック粉末の多孔性凝集物ならびにそれらの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】粉末が使用される多くの工業的工程には、粉末の凝集が必要である。

【0003】最も簡単な場合では、凝集は粉末を取り扱う間のダスティングを防止することが目的である。さらに粉末を処理する時、次に凝集物は例えば粉末の懸濁液を調製するために分解されなければならない。粉末の多孔性が高ければ懸濁液の調製は容易になる。

【0004】ガスが遊離を伴う固体状態の反応、または固体と液体またはガスとの間の反応を行う時、高い多孔性は凝集物の反応性を促進する。

【0005】固体触媒の場合は、大きな表面積が必要であり、これは細い粒状にした粉末を焼結することにより作られる。高い多孔性を有する凝集物は、焼結に有利に使用される。

【0006】高い多孔性の焼結製品が必要とされる別の分野は、受動電子素子の分野である。例えば、高い比キヤパシタンスを有するコンデンサーの電解コンデンサー板は、多孔質の金属性焼結製品から成り、その上に陽極酸化処理により絶縁層が適用されており、ここでもう一方のコンデンサー板は、中に不動化された金属電極が導入された電解質により構成されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】このように多くの工業的分野で、金属またはセラミック粉末の多孔性の凝集物がさらにそれらを処理するために前駆体として所望されている。

【0008】水中で、場合によっては湿潤剤を添加して粉末のスラリーを調製し、そして次に水を除去することにより固体ケーキを生成し、このケーキを分解または粉碎して、適当な大きさおよび形の粒子を得ることが知られている。最初の粉末粒子の形および大きさの分布に依存して、そのようなケーキは粉末材料の量自体が40～60%となる密度を有する。そのような密度は、微粉末含量がより高い場合は一層高いが、多くの応用に望ましくない。

いほど高い。この密度のケーキは、高い強度を有するので、粉碎には比較的大きな力をかけなければならない。この場合、さらに粉碎した材料の圧密を考えなければならない。これは必然的に、高い微粉末含量の高度に不均一な粒子を生じる。多くの用途で、微粉末内容物は排除されなければならない、しかもこの状態はさらなる処理のために望ましくない。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】ここで今、使用する凝集化剤が乾燥時にガスを遊離または分離する液体を使用するならば、粉末材料自体の密度がわずか10～30%、好ましくは10～20%の接着的に結合した高度に多孔性の凝集物を製造できることが見い出された。そのような多孔性の凝集物はわずかな力で処理し、微細粒子含量が大変低い顆粒を生成できる。

【0010】適当な凝集化剤は、ガス一遊離化合物として特に過酸化水素、二酸化炭素、炭酸水素アンモニウムまたは炭酸アンモニウムを含む水である。好適なガス脱離化合物は、特に過酸化水素および二酸化炭素である。

【0011】本発明の凝集物は結合剤を全く含まない。粉末は一緒に、単に水性懸濁液中で相殺される粉末粒子間の静電的反発力により発生しうる接着力により結合しているので、粒子は直接接触することができ、ここで極性の水分子により、水の気化中または後で表面電荷または極性が逆転せず、しかも元に戻らない。

【0012】本発明は、ガスが遊離した時にケーキには未だ十分な湿分があり、この湿分が発生するガスのケーキからの脱出を防止するシールを構成するという認識に基づいている。凝固は、すでに存在する開いた孔を通ってさらに発生するガスが脱出できる程度まで乾燥工程が完了しなければ起こらない。このように起こる凝固工程は大変ないので、さらなるケーキの発泡により凝固は防止されず、または破壊されることはない。このケーキは、孔間の接着的架橋を破壊することにより微粉碎され、そして大変わざかな微粉末の形成を生じる。

【0013】したがって本発明は、80～90%の孔容積を特徴とする金属性またはセラミック粉末の接着的に結合した凝集物を提供する。

【0014】本発明はまた、金属性またはセラミック粉末の多孔性凝集物の製造法を提供し、ここで粉末のスラリーを水中で調製し、このスラリーを乾燥して凝集性のケーキを形成し、そしてこの乾燥ケーキを粉碎したり、または破壊することにより微粉碎して多孔性の凝集物を生成し、この方法は、中に物質が溶解している水のスラリーを使用して調製し、これは乾燥時に、分解してガスを分離するか、または乾燥中にガスを放出することを特徴とする。

【0015】ガスを遊離する化合物または溶解したガスの種類および量は、所望する孔容積およびガスを遊離する生成物と粉末材料との適合性に依存して選択される。

【0016】また本発明は、セラミック粉末の懸濁液またはスラリーの調製法を提供し、この方法は本発明の高度に多孔性の凝集物を、懸濁媒質中またはスラリー形成中に造粒し、そして造粒物を例えば攪拌のような剪断力の作用により破壊する。

【0017】さらに本発明は、多孔性の焼結製品の製造法を提供し、この方法は場合によっては造粒後に、本発明の高度に多孔性の凝集物を、場合によっては保護ガスまたは真空中で焼結温度に供することを特徴とする。本発明の凝集物および顆粒は、特に高い焼結活性を有することが分かった。ここで焼結中に適用する温度および圧力は、焼結された製品が実質的に孔構造を保持するか、または緻密な焼結された製品が得られるかによって決定される。

【0018】本発明の方法は、特に好ましくは、種々の粉末からの焼結製品、例えば種々の金属またはサーメット（すなわち、金属およびセラミック粉末の混合物）からの焼結金属製品を製造するために使用できる。

【0019】本発明の凝集物は、特にいったん造粒された凝集物がローラー圧下にて焼結温度で仕上表面に適用されるならば、さらに表面仕上の製造に際立って適している。

【0020】本発明の主題は、電解コンデンサー用のタンタル粉末の開発に関連して開発された。

【0021】したがって本発明は、特に80～90%の孔容積を有する接着的に結合したタンタル粉末凝集物を提供する。初期の粒子サイズ（FSSS）が0.3～0.6μmであるタンタル粉末は特に好適である。

【0022】そのような凝集物から製造された粉末顆粒は、さらに従来技術に従い場合によっては予備焼結することにより、高い比電荷および特に低い漏電流率を有するタンタル電解コンデンサー用の出発材料となる。このコンデンサーの高い比電荷および特に低い漏電流率は、初期の熱処理中（圧をかけない焼結）の、凝集物の特定の焼結活性に起因している。

### 【0023】

#### 【実施例】実施例1

0.42μmの大きさのただちに焼結した初期粒子（FSSS）からなる、電解コンデンサー製造に適する粗タンタル粉末を使用した。粉末のバルク密度は、11g/インチ<sup>3</sup>（Scott法）=0.67g/cm<sup>3</sup>であった。粉末のスラリーを脱塩水中で調製し、そして上清の水を捨てた。

【0024】次に乾燥は、70℃の標準圧下で行い、ここで乾燥の完了時には温度を120℃まで上げた。3.72g/cm<sup>3</sup>の密度を有する多孔性のケークが得られ、これは78%の孔容積に相当する。

#### 【0025】実施例2

脱塩水を使用する代わりに、0.3%の過酸化水素を含有する水溶液を使用して、実施例1を繰り返した。生成した多孔性のケークは、2.96g/cm<sup>3</sup>の密度を有し、これは8

2.3%の孔容積に相当する。

#### 【0026】実施例3

実施例2と同様。3%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液を使用した。乾燥ケークは2.5g/cm<sup>3</sup>の密度を有し、これは85%の孔容積に相当する。

#### 【0027】実施例4

5%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液を使用した。乾燥ケークは2.38g/cm<sup>3</sup>の密度を有し、これは86%の孔容積に相当する。

#### 【0028】実施例5

10 1.5パールにて二酸化炭素で飽和した水を使用した。乾燥ケークは2.41g/cm<sup>3</sup>の密度および85%の孔容積を有する。

#### 【0029】実施例6

実施例1および3から得た乾燥ケークを、ブロックとして105℃で30分間、高真空中で処理して200μm以下を排除した。

【0030】2重量%のマグネシウムチップを加えた検体を、次に800℃で2時間二酸化し、そして5%の硫酸で洗浄した。

【0031】上記の二酸化工程を繰り返した。

【0032】実施例1の検体は、2.07g/cm<sup>3</sup>（34g/インチ<sup>3</sup>）のバルク密度を有し、実施例3の検体は1.68g/cm<sup>3</sup>（27.5g/インチ<sup>3</sup>）のバルク密度を有した。

【0033】次にこれらの検体を、1250℃で10分間、5.0g/cm<sup>3</sup>の圧密度で焼結して、陽極を生成し、そして16Vの電圧を形成した。焼結密度は、両方の場合で4.8g/cm<sup>3</sup>であった。

【0034】比キャパシタンスおよび漏電流率は、実施例1からの検体の場合でそれぞれ80058μFV/gおよび0.74nA/μFA、実施例3からの検体の場合でそれぞれ87540μFV/gおよび0.63nA/μFAであった。

【0035】本発明の主な態様および特徴は次の通りである。

【0036】1. 80～90%の孔容積を特徴とする、金属性および／またはセラミック粉末の接着的に結合した凝集物。

【0037】2. 80～90%の孔容積を特徴とする、タンタル粉末凝集物。

【0038】3. 粉末のスラリーを水中で調製し、そしてスラリーを乾燥させて接着的に結合したケークを形成させる金属性および／またはセラミック粉末の接着的に結合した凝集物の製造法であって、スラリーが二酸化炭素または乾燥により分解されてガスを遊離する物質を溶解した水を使用して調製されることを特徴とする方法。

【0039】4. 凝集物が粉碎および選別により造粒されることを特徴とする、上記3に記載の方法。

【0040】5. 上記3または4の1つに記載の凝集物を使用することを特徴とする、細かく分割した粉末の懸濁液の調製法。

【0041】6. 上記3または4の1つに記載の凝集物

を使用することを特徴とする、多孔性の焼結製品の製造法。

---

フロントページの続き

(72)発明者 ディーター・ベーレンス  
ドイツ38667バトハルツブルク・ホプフェ  
ンリング7